

Foam plastic, and the use there f

Patent number: DE4325014
Publication date: 1995-02-02
Inventor: GRUETZMACHER ROLAND (DE); KLUTH HERMANN (DE); DAUTE PETER DR (DE); KLEIN JOHANN DR (DE); KLAUCK WOLFGANG DR (DE)
Applicant: HENKEL KGAA (DE)
Classification:
- international: C08G18/34; C08G18/18; C08G69/00; C08L75/04; C08L77/00; C08J9/02; C08J9/08; C08K5/09; E04B1/76; F16L59/00; C08G18/20; C08G18/32; C08G18/40; C08G18/65; C09J5/08; B32B5/18; B32B27/40; C09K3/10
- european: C08G18/28D3, C08G18/32A8, C08G18/34, C08G18/34H, C08G18/38F3
Application number: DE19934325014 19930727
Priority number(s): DE19934325014 19930727; DE19935008932 19930122

Abstract of DE4325014

The novel foam plastics containing amide groups are prepared from polyisocyanates, carboxylic acids and optionally alcohols in the presence of tertiary amines, in particular heteroaromatic amines, with elimination of CO₂. The heteroaromatic amines preferably contain a further heteroatom and/or substituents having + I and/or + M effects. The reaction preferably commences at room temperature. Fine-celled foams having an acid number of less than 40 and a density of at most 800 g/l can be prepared within short reaction times at room temperature without additional blowing agents. However, the density can also be from 15 to 30 g/l. Some of the foam plastics are also distinguished by high compressive strength or flexibility.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off n l gungsschrift
⑩ DE 43 25 014 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 25 014.9
㉑ Anmeldetag: 27. 7. 93
㉒ Offenlegungstag: 2. 2. 95

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/34
C 08 G 18/18
C 08 G 69/00
C 08 L 75/04
C 08 L 77/00
C 08 J 9/02
C 08 J 9/08
C 08 K 5/09
E 04 B 1/76
F 16 L 59/00
// C 08 G 18/20, 18/32,
18/40, 18/65 (C 09 J
175/04, 177:00) C 09 J
5/08, B 32 B 5/18,
27/40, C 09 K 3/10

DE 43 25 014 A 1

㉓ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉔ Erfinder:
Kluth, Hermann, 40235 Düsseldorf, DE; Daute, Peter,
Dr., 45127 Essen, DE; Klein, Johann, Dr., 40233
Düsseldorf, DE; Grützmaker, Roland, 42489
Wülfrath, DE; Klauck, Wolfgang, Dr., 40670
Meerbusch, DE

⑤④ Schaumkunststoff und seine Verwendung

⑤⑦ Die erfindungsgemäßen Schaumkunststoffe mit Amid-Gruppen werden aus mehrwertigen Isocyanaten, Carbon-säuren sowie gegebenenfalls Alkoholen in Gegenwart von tertiären Aminen, insbesondere heteroaromatischen Aminen unter Abspaltung von CO₂ hergestellt. Die heteroaromati-schen Amine enthalten vorzugsweise ein weiteres Hetero-atom und/oder Substituenten mit + I- und/oder + M-Effek-ten. Die Reaktion startet vorzugsweise bei Raumtemperatur. Es lassen sich feinzellige Schaumstoffe mit einer Säurezahl von weniger als 40 und einer Rohdichte von höchstens 800 g/l innerhalb kurzer Reaktionszeiten bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Treibmittel herstellen. Die Rohdichte kann aber auch 15 bis 30 g/l betragen. Die Schaumkunststoffe zeichnen sich teilweise auch durch eine hohe Druckfestigkeit oder Weichheit aus.

DE 43 25 014 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 94 408 065/65

20/38

Beschreibung

Bei der vorliegenden Patentanmeldung handelt es sich um eine Zusatzanmeldung zu der internationalen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP 93/00145.

Die Erfindung betrifft spezielle Schaumkunststoffe, ihre Verwendung und Herstellung durch katalytische Umsetzung von Carbonsäuren und mehrwertigen Isocyanaten unter Bildung von CO₂.

Es ist generell bekannt, daß Carboxygruppen bei der Umsetzung mit Isocyanaten Kohlendioxid entwickeln und so zur Treibreaktion in PUR-Kunststoffen beitragen können.

So beschreibt O. Bayer (siehe "Angewandte Chemie" 59, 1947, Seiten 257—288) auf Seite 267 einen Schaumstoff aus a) einem Polyester aus einer Dicarbonsäure und einem dreiwertigen Alkohol, der sowohl noch freie Hydroxyl- als auch Carboxyl-Gruppen enthält, mit b) einem Diisocyanat. Es wurden Schaumstoffe (Handelsbezeichnung MOLTOPREN) von 50 bis 300 kg/m³ erhalten. Im Falle der technisch verwendeten aromatischen Isocyanate ist diese NCO/COOH-Reaktion sehr unübersichtlich und nicht ausreichend für technische Treibreaktionen, d. h. zur Erzielung relativ geringer Rohdichten. Außerdem sind die so hergestellten Polyurethane häufig stark gefärbt.

Eine Verbesserung erfolgte durch die Verwendung von Ameisensäure als Treibmittel, wie es in der DE 32 23 567 beschrieben ist. Dort werden Polyurethan-Schaumstoffe aus Carbonsäuren, Polyolen, Diisocyanaten, tertiären Aminen und Wasser hergestellt. Als Carbonsäure wird Ameisensäure eingesetzt (siehe Beispiele). Auf Wasser als Blähmittel kann gegebenenfalls verzichtet werden (siehe Seite 6, Zeilen 11 bis 27). Als Katalysatoren werden neben metall-organischen Verbindungen auch tertiäre Amine genannt wie Dimethylbenzylamin, Tetramethylethyldiamin, Triethyldiamin, Hexamethylenetetramin und Dimethylcyclohexylamin. Es ist nicht ausdrücklich angegeben, bei welchen Temperaturen die Reaktion erfolgt.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Entwicklung von CO (brennbar, giftig) neben CO₂ als Treibgas. Wie bei wassergetriebenen Schäumen muß die Ameisensäure direkt vor dem Schäumungsprozeß der Polyol-Isocyanat-Mischung zugegeben werden. Außerdem ist die polare Ameisensäure, genau wie Wasser, mit den meisten anderen PUR-Rohstoffen unverträglich.

In der DE 30 41 589 werden gemischte Carbonsäure/Carbaminsäure-Anhydride als Treibmittel zur Herstellung von Schaumkunststoffen beschrieben. Sie werden aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanaten mit schwachen Mono- oder Polycarbonsäuren erhalten. Die Anhydride müssen einen Schmelzpunkt von mehr als 40°C haben. Die CO₂-Entwicklung erfordert Temperaturen von mehr als 100°C, obwohl die CO₂-Abspaltung teilweise bereits bei ca. 60 bis 70°C beginnt. Für die eigentliche Treibreaktion werden keine Katalysatoren benötigt. Es können aber Katalysatoren mitverwendet werden, z. B. organische Metallverbindungen, Mannichbasen und auch tertiäre Amine, z. B. n-Methylmorpholin, 1,2-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, Bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazin und 1,2-Dimethylimidazol, wobei organische Metallverbindungen (z. B. organische Zinnverbindungen) bevorzugt werden. Es werden halbhart bis harte PUR-Schaumstoffe erhalten mit einer Rohdichte von mindestens 128 kg/m³. Neben der hohen Starttemperatur, die den Einsatz des Treibmittels nur unter großem technischem Aufwand erlaubt, und der hohen Rohdichte zeigt das Verfahren noch folgende Nachteile (s. DE 38 40 817, Seite 2):

"Die gemischten Anhydride sollen einerseits bei Temperaturen von bis ca. 60°C, auch in Lösung lagerstabil sein und andererseits bereits ab ca. 80°C unter Freisetzung von Kohlendioxid die Treibwirkung entfalten. Man bewegt sich daher hinsichtlich der Kohlendioxid-Abspalttemperatur auf einem sehr engen Grat. Zur Herstellung der gemischten Anhydride können nur aliphatische Isocyanate eingesetzt werden. Die üblicherweise als Polyisocyanatkomponente verwendeten aromatischen Polyisocyanate sind demgegenüber zur Herstellung der speziellen Treibmittel ungeeignet.

Zur Durchführung des Verfahrens müssen die gemischten Anhydride zunächst in einer separaten Reaktion hergestellt und isoliert und schließlich vorsichtig mit dem Polyolgemisch abgemischt werden. Dies sind zusätzliche Verfahrensschritte, die den Einsatz dieser Verbindungen weiter verteuern und kompliziert erscheinen lassen. Gebrauchsfertige, die genannten Treibmittel enthaltende Polyole können kaum gelagert und gefahrlos transportiert werden, da bei Überhitzungen, die trotz sorgfältiger Handhabung zuweilen auftreten können, die Gefahr eines gefährlichen Druckaufbaus nicht ausgeschlossen werden kann."

In der DE 26 07 999 werden Schaumstoffe beschrieben, die durch Umsetzung von Hydroxylgruppen aufweisenden organischen Verbindungen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten in Gegenwart von Isocyanat-Trimerisierungskatalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls üblichen Polyurethan-Katalysatoren sowie weiteren Zusatzstoffen erhalten werden, wobei ein Zusatz von 0,001 bis 0,05 Äquivalent einer Carbonsäure pro Äquivalent Isocyanat zu dem Reaktionsgemisch von besonderer Bedeutung ist, wobei die Carbonsäure nicht als eigentliches Treibmittel, sondern zur Modifizierung der Eigenschaften eingesetzt wird. Erfindungsgemäß werden Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet. Als Katalysatoren werden bei der Polymerisationsreaktion solche Verbindungen eingesetzt, die bereits bei Raumtemperatur eine Trimerisierungsreaktion initiieren, z. B. Mannichbasen und sekundäre Amine. Für die Polyurethan-Reaktion werden übliche Katalysatoren eingesetzt wie z. B. N-Methyl-morpholin, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazin und 1,2-Dimethylimidazol. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß Wasser oder flüchtige organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet werden müssen. So wurde in allen Beispielen Trichlorfluormethan als Treibmittel verwendet.

In der EP 423 594 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern einer Rohdichte von mindestens 250 kg/m³ aus Polyurethan-Schaumstoffen beschrieben, wozu ein aromatisches Polyisocyanat mit einer organischen Polyhydroxyl-Verbindung in Gegenwart eines Salzes aus einer organischen Carbonsäure mit einer mindestens eine N—H-Bindung aufweisenden Stickstoffbase umgesetzt wird. Auch tertiäre Aminogruppen aufweisende Amine können eingesetzt werden, wenn sie neben der tertiären Aminogruppe noch mindestens eine primäre

oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, wie beispielsweise N,N-Dimethyl-1,3-propylendiamin. Nachteilig ist, daß ohne weitere Treibmittel nur halbharte bis harte Integral-Schaumstoffe hergestellt werden können.

In der DE 38 40 817 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Polyurethanschaumstoffen und die nach diesem Verfahren erhaltenen Formkörper beschrieben, wobei eine Rohdichte von mindestens 250 kg/m³ erhalten wird. Als Treibmittel werden Carbonsäuren verwendet. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren, die neben der Carboxylgruppe noch mindestens eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppe besitzen, wie z. B. Milchsäure und deren wäßrige Lösung. Als Katalysatoren werden tertiäre Amine und metallorganische Verbindungen verwendet. Von Nachteil ist auch hier die relativ hohe Rohdichte der Schäume und eine bevorzugte Temperatur der Formwerkzeuge von 50° C.

In der GB 863 466 wird die Herstellung eines Schaumstoffes aus a) einem Copolymeren eines konjugierten Diens und einer aliphatischen ungesättigten Carbonsäure mit bis zu 6 C-Atomen und b) einem organischen Polyisocyanat beschrieben. Vorzugsweise wird noch Wasser oder eine Dicarbonsäure zugesetzt, um die Dichte zu beeinflussen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Temperatur und den Zusatz von Basen geregelt. Als Basen werden konkret genannt: Diphenylamin, Paraphenylendiamin, Diphenylguanidin, Guanidin, Anilin, Benzidin, o,o'-Dichlorbenzidin, Anisidin, Aminopyridin, 2,2-Dipyridylamin, 2-Amino-4,6-dimethylpyridin, Hexamethylenetetramin, Hydrazinhydrat, Calciumhydroxid und Ammoniumcarbonat. In den Beispielen liegt die Reaktionstemperatur bei 70 bis 110° C. Die Reaktion dauert ca. 1 Stunde. Zur Rohdichte werden keine Angaben gemacht.

In verschiedenen Patentschriften der Union Carbide Corporation (z. B. US 4 528 334) werden carboxylierte Polyole beschrieben, die durch Pfropfung von Acrylsäure (3 bis 15 Gew.-%) auf Poly(oxyalkylene) hergestellt werden. Solche Produkte sind inzwischen unter der Bezeichnung UCARMOND im Handel. Der verfügbare Molekulargewichtsbereich beträgt ca. 400 bis 3000. Ähnliche Produkte werden in der EP 119 349 (Olin Corporation) zur Herstellung von PUR-Dispersionen beschrieben. Allerdings wird hierbei Maleinsäure und/oder Fumarsäure zur Pfropfung verwendet. Die Produkte werden aber auch zur Herstellung von mikrozellulären Polyurethan-Elastomeren verwendet (siehe Proceedings des PUR-World Congresses Sept. 1991, Seiten 686 bis 690). In der dort beschriebenen Anwendung ist zur Erzielung einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit eine Vorwärmung der Rohstoffe auf Temperaturen von 33 bzw. 40° C, sowie eine Formtemperatur von 50° C notwendig. Die Dichte der erhaltenen Elastomeren variiert, abhängig vom Anteil aufgepfropfter Säuren, von 160 bis 320 kg/m³.

Die WO 91/00305 (Batelle-Institut) betrifft Kunststoffe auf Fettsäurebasis, wobei Difettsäure-diamide, -diester, -amidester, Monofettsäureamidamine oder Monofettsäureamidalkohole, die wenigstens 2 funktionelle Gruppen enthalten, als Monomerenbaustein dienen. In Beispiel 11 wird die Herstellung elastischer Schaumkunststoffe aus 12-Hydroxystearinsäure und Hexamethylenisocyanat beschrieben. Die Reaktion findet erst bei höheren Temperaturen statt (150° C). Über die Rohdichte des erhaltenen Schaumstoffes werden keine Angaben gemacht.

In der deutschen Patenmeldung DE 41 20 432 werden Dihydroxyfettsäuren beschrieben, die sich als Baustein für Polyurethan-Systeme eignen. Als Anwendungsbereich wird die Herstellung wäßriger Polyurethandispersionen beschrieben, wobei vorzugsweise nichtaromatische Isocyanate verwendet werden und die Carboxylgruppe nicht mit der NCO-Gruppe reagiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Verwendung von Carbonsäuren als Treibmittel für PUR-Systeme bisher große Nachteile aufwies, insbesondere die Anwendung höherer Temperaturen, eine unzureichende Treibwirkung, hohe Rohdichten, unvollständige Reaktionen, die Entstehung giftiger und brennbarer Gase. Diese stehen einer technischen Anwendung im Wege, wie es auch in der DE 30 41 589 angegeben ist.

Hiervon ausgehend soll ein Verfahren bereitgestellt werden, das die erwähnten Nachteile nicht oder allenfalls in stark vermindertem Umfang hat. Insbesondere soll es möglich sein, auf einfachem Wege Kunststoffe, insbesondere mit poröser Struktur (Schaumstoffe) herzustellen, ohne daß man das Ausgangsreaktionsgemisch erwärmen muß. In besonderen Fällen sollte allenfalls eine geringfügige Erwärmung genügen. Innerhalb technisch anwendbarer Zeiten soll die Reaktion praktisch beendet sein.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie beruht vor allem auf der Auswahl von bestimmten Katalysatoren für die Reaktion von Carbonsäuren und Isocyanaten bei relativ niedrigen Temperaturen. Die dadurch erhaltene CO₂-Abspaltung ist so intensiv, daß auf konventionelle Treibmittel wie Fluorkohlenwasserstoffe und Wasser sogar ganz verzichtet werden kann, wenn sie zur Porenbildung genutzt wird. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung ist der praktisch vollständige Einbau der verwendeten Carbonsäure in das Polymergerüst, verbunden mit einer hohen, fast quantitativen Kohlendioxidausbeute.

Die Erfindung beruht auch auf der Entdeckung, daß aus bestimmten Hydroxycarbonsäuren bzw. Carbonsäuren und Polyolen mit Polyisocyanaten schon bei Raumtemperatur überraschend glatt feinzellige Schaumstoffe in kurzer Zeit erhalten werden, wenn tertiäre Amine anwesend sind. Ihre Rohdichte kann aufgrund dieser Porenstruktur durch gezielte Katalyse sowie Steuerung der OH-Zahl und Säurezahl im Bereich von 25 bis 800 kg/m³, vorzugsweise von 30 bis 250 kg/m³ und insbesondere von 40 bis 80 kg/m³ variiert werden.

Es ist jedoch auch möglich, Kunststoffe mit hohen Rohdichten herzustellen, indem man die Bildung eines stabilen Porensystems verhindert, z. B. indem man die Reaktion unter Druck oder unter Rühren ablaufen läßt. Dann werden Kunststoffe mit Rohdichten von allenfalls 25% unter denen der porenfreien Kunststoffe erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffen mit Amid-Gruppen besteht in der katalytischen Umsetzung von

A) mehrwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Isocyanaten und/oder daraus hergestellten oligomerisierten Produkten mit NCO-Endgruppen mit

B) Carbonsäuren sowie gegebenenfalls

C) Alkoholen oder mehrwertigen primären oder sekundären Aminen, wobei zumindest B) oder C) mehrwertig sein muß und/oder B) und C) zu einer Hydroxycarbonsäure bzw. Aminocarbonsäure verbunden sind, in Gegenwart von tertiären Aminen unter Abspaltung von CO_2 . Derartige Amine sind bekannt (s. H. Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie, 18. Auflage, S. 613).

Unter "Kunststoffen" werden Materialien verstanden, deren wesentliche Bestandteile aus makromolekularen organischen Verbindungen bestehen. Wenn sie über ihre ganze Masse verteilt offene und/oder geschlossene Poren enthalten und ihre Rohdichte daher mehr als 25% niedriger als die des gerüstbildenden Kunststoffes ist, werden sie "Schäum-Kunststoffe" oder kurz "Schäumstoffe" genannt.

Unter "Carbonsäuren" werden Säuren verstanden, die eine oder mehrere Carboxyl-Gruppen ($-\text{COOH}$) enthalten. Die Carboxyl-Gruppen können mit gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Alkyl- oder Cycloalkyl-Resten oder mit aromatischen Resten verbunden sein. Sie können weitere Gruppen wie Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Hydroxy- und Harnstoffgruppen enthalten. Bevorzugt werden jedoch Carbonsäuren, die als Flüssigkeiten bei Raumtemperatur leicht einarbeitbar sind, wie native Fettsäuren oder Fettsäuregemische, COOH -terminierte Polyester, Polyether oder Polyamide, Dimerfettsäuren und Trimerfettsäuren. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind: Essigsäure, Valerian-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Isostearin-, Isopalmitin-, Arachin-, Behen-, Cerotin- und Melissinsäuren sowie die ein- oder mehrfach ungesättigte Säuren Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eruca-, Linol-, Linolen- und Gadoleinsäure. Außerdem seien auch noch genannt: Adipinsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Oxalsäure, Mukonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxy-stearinsäure, Zitronensäure, Weinsäure, di- oder trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren und gegebenenfalls Partialester dieser Verbindungen. Ebenso können auch Komplexester von Polycarbon-säuren oder Carbonsäuregemischen, die sowohl COOH - als auch OH -Gruppen besitzen, eingesetzt werden wie Ester von TMP [$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$], Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Glykol bzw. deren Alkoxylate mit Adipin-säure, Sebacinsäure, Zitronensäure, Weinsäure oder gepfropfte oder partiell veresterte Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Cellulose) und Ringöffnungsprodukte von Epoxiden mit Polycarbon-säuren.

Bevorzugt werden Carbonsäuren mit mindestens 2 C-Atomen, insbesondere mit 5 bis 400 C-Atomen.

Unter "Hydroxycarbonsäuren" sind Monohydroxymonocarbonsäuren, Monohydroxypolycarbon-säuren, Polyhydroxymonocarbonsäuren und Polyhydroxypolycarbon-säuren mit 2 bis 600, vorzugsweise mit 8 bis 400 und insbesondere mit 14 bis 120 C-Atomen zu verstehen, die 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Hydroxylgruppen bzw. Carboxylgruppen an einem H—C-Rest, insbesondere an einem aliphatischen Rest enthalten.

Die Polyhydroxymonocarbonsäuren und die Polyhydroxypolycarbon-säuren werden zu den Polyhydroxyfett-säuren zusammengefaßt.

Erfindungsgemäß verwendbare Polyhydroxyfettsäuren können zweckmäßigerweise dadurch hergestellt werden, daß zunächst Ester ungesättigter Fettsäuren epoxidiert und dann die Epoxide unter Basen- oder Säurekatalyse mit einem Überschuß einer wasserstoffaktiven Verbindung, insbesondere a) einer hydroxylhaltigen Verbindung, z. B. einer Hydroxycarbonsäure, eines aliphatischen Polyols oder b) mit carboxylgruppenhaltigen Verbindungen, insbesondere mehrwertigen Carbonsäuren und/oder c) Wasser unter Ringöffnung und ggf. Umesterung umgesetzt werden. Die Reaktionsmischung wird dann bei Temperaturen zwischen 20°C und 60°C mit Alkalihydroxiden versetzt und anschließend bei Temperaturen zwischen 80°C und 110°C zu den Polyhydroxyfettsäuren verseift. Werden die Hydroxycarbonsäuren, die aliphatischen Polyole und/oder Wasser bei der Epoxidringöffnung stöchiometrisch oder im Unterschuß eingesetzt, so kommt es auch zu Vernetzungsreaktionen, bei denen Polyhydroxypolyfettsäuren entstehen, die im Sinne der Erfindung auch unter den Begriff Polyhydroxyfettsäuren fallen.

Die vorzugsweise verwendeten Dihydroxyfettsäuren sowie ihre Herstellung werden in der DE-OS 33 18 596 und der EP 237 959 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen Polyhydroxyfettsäuren leiten sich bevorzugt von natürlich vorkommenden Fettsäuren ab. Sie weisen daher in der Regel eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Hauptkette auf und sind nicht verzweigt. Besonders geeignet sind solche mit einer Kettenlänge von 8 bis 100, insbesondere von 14 bis 22 C-Atomen. Für technische Verwendungen werden natürliche Fettsäuren meistens als technische Mischungen eingesetzt. Diese Mischungen enthalten vorzugsweise einen Teil an Ölsäure. Sie können darüber hinaus weitere gesättigte, einfach ungesättigte und mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten. Auch bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Polyhydroxyfettsäuren bzw. Polyhydroxyalkoxyfettsäuren können prinzipiell Mischungen unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt werden, die auch noch gesättigte Anteile oder aber Polyhydroxyalkoxycarbon-säuren mit Doppelbindungen enthalten können. Geeignet sind hier also nicht nur die reinen Polyhydroxyfettsäuren, sondern auch Mischprodukte, erhalten aus tierischen Fetten oder pflanzlichen Ölen, die nach Aufbereitung (Esterspaltung, Reinigungsstufen) Gehalte an einfach ungesättigten Fettsäuren $> 40\%$, bevorzugt $> 60\%$, aufweisen. Beispiele hierfür sind käuflich erhältliche, natürliche Rohstoffe wie z. B. Rindertalg mit einer Kettenverteilung von 67% Ölsäure, 2% Stearinsäure, 1% Heptadecansäure, 10% gesättigte Säuren der Kettenlänge C_{12} bis C_{16} , 12% Linolsäure und 2% gesättigte Säuren $> \text{C}_{18}$ Kohlenstoffatomen oder z. B. das Öl der neuen Sonnenblume (NSb) mit einer Zusammensetzung von ca. 80% Ölsäure, 5% Stearinsäure, 8% Linolsäure und ca. 7% Palmitinsäure. Diese Produkte können nach Ringöffnung kurz destilliert werden, um die ungesättigten Fettsäureesteranteile zu reduzieren. Weiterführende Reinigungsschritte (z. B. länger anhalten-destillation) sind ebenfalls möglich.

Bevorzugt leiten sich die erfindungsgemäßen Polyhydroxyfettsäuren von einfach ungesättigten Fettsäuren ab, z. B. von 4,5-Tetradecensäure, 9,10-Tetradecensäure, 9,10-Pentadecensäure, 9,10-Hexadecensäure, 9,10-Hepta-

decensäure, 6,7-Octadecensäure, 9,10-Octadecensäure, 11,12-Octadecensäure, 11,12-Eicosensäure, 11,12-Docosensäure, 13,14-Docosensäure, 15,16-Tetracosensäure und 9,10-Ximensäure. Davon bevorzugt ist die Ölsäure (9,10-Octadecensäure). Sowohl cis- als auch trans-Isomere von allen genannten Fettsäuren sind geeignet.

Geeignet sind auch Polyhydroxyfettsäuren, die sich von weniger häufig vorkommenden ungesättigten Fettsäuren herleiten, wie Decyl-12-ensäure, Stilingasäure, Dodecyl-9-ensäure, Rizinolsäure, Petroselinäure, Vaccensäure, Eläostearinsäure, Punicinsäure, Licansäure, Parinarsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, 5-Eicosensäure, 5-Docosensäure, Cetoleinsäure, 5,13-Docosadiensäure und/oder Selacholeinsäure.

Des weiteren sind geeignet Polyhydroxyfettsäuren, die aus Isomerisierungsprodukten natürlicher ungesättigter Fettsäuren hergestellt worden sind. Die so hergestellten Polyhydroxyfettsäuren unterscheiden sich nur durch die Lage der Hydroxy- bzw. der Hydroxyalkoxygruppen im Molekül. Sie liegen im allgemeinen als Gemische vor. Natürlich vorkommende Fettsäuren sind im Sinne natürlicher Rohstoffe bei der vorliegenden Erfindung als Ausgangskomponente zwar bevorzugt, was aber nicht heißt, daß nicht auch synthetisch hergestellte Carbonsäuren mit entsprechenden C-Zahlen geeignet sind.

Auch mehrfach ungesättigte Fettsäuren sind geeignet, z. B. Linolsäure, Linolensäure und Ricininsäure.

Als konkretes Beispiel für eine aromatische Carbonsäure sei die Zimtsäure genannt und als Beispiel für eine Polycarbonsäure die Weinsäure und die Zitronensäure.

Der Hydroxyalkoxyrest der Polyhydroxyfettsäuren leitet sich von dem Polyol ab, das zur Ringöffnung des epoxydierten Fettsäurederivats verwendet worden ist. Bevorzugt werden Polyhydroxyfettsäuren, deren Hydroxyalkoxygruppe sich von vorzugsweise primären difunktionellen Alkoholen mit bis zu 24, insbesondere bis zu 12 C-Atomen ableitet. Geeignete Diöle sind Propandiol, Butandiol und Hexandiol, Dodecandiol, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Polypropylenglykol, Polybutadiendiol und/oder Polyethylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 40. Des weiteren sind als Diol-Verbindungen Polypropylenglykol und/oder Polytetrahydrofurandiol sowie deren Mischpolymerisationsprodukte besonders geeignet. Dies gilt insbesondere dann, wenn diese Verbindungen jeweils einen Polymerisationsgrad von etwa 2 bis 20 Einheiten aufweisen. Zur Ringöffnung können aber auch Triole oder noch höherwertige Alkohole eingesetzt werden, z. B. Glycerin und Trimethylolpropan sowie deren Addukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Molekulargewichten bis zu 1500. Es werden dann Polyhydroxyfettsäuren erhalten mit mehr als 2 Hydroxylgruppen pro Molekül.

Zur Ringöffnung kann anstelle eines Polyols als hydroxylgruppenhaltige Verbindung auch eine Hydroxycarbonsäure eingesetzt werden, z. B. Zitronensäure, Rizinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Milchsäure. Es entstehen dann Ester-Gruppen anstelle von Ether-Gruppen. Des weiteren können auch Amine, Hydroxylgruppen-tragende Amine bzw. Amincarbonsäuren zur Ringöffnung eingesetzt werden.

Bevorzugt werden jedoch Dihydroxyfettsäuren, insbesondere aus Diolen. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig und lassen sich leicht mit den übrigen Reaktionsteilnehmern mischen. Unter Dihydroxyfettsäuren werden im Sinne der Erfindung sowohl die Ringöffnungsprodukte epoxidierter ungesättigter Fettsäuren mit Wasser als auch die entsprechenden Ringöffnungsprodukte mit Diolen und deren Vernetzungsprodukten mit weiteren Epoxidmolekülen verstanden. Die Ringöffnungsprodukte mit Diolen können etwas genauer auch als Dihydroxyalkoxyfettsäuren bezeichnet werden. Dabei sind vorzugsweise die Hydroxygruppen bzw. die Hydroxyalkoxygruppe durch mindestens 1, vorzugsweise mindestens 3, insbesondere mindestens 6, CH₂-Einheiten von der Carboxygruppe getrennt.

Bevorzugte Dihydroxyfettsäuren sind:

9,10-Dihydroxypalmitinsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und 13,14-Dihydroxybehensäure sowie deren 10,9- bzw. 14,13-Isomere.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyhydroxyfettsäuren können epoxydierte Carbonsäureester, z. B. epoxydierte Fettsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -glycerinester mit Wasser und/oder den Polyolen, von denen sich die Hydroxyalkoxygruppe ableiten soll, unter Ringöffnungs- und gewünschtenfalls Umesterungsbedingungen umgesetzt werden. Dazu können bekannte Verfahren herangezogen werden. Es ist bevorzugt, das zur Umsetzung vorgesehene Polyol und/oder Wasser bzw. die Hydroxycarbonsäure zusammen mit einem basischen oder sauren Katalysator — etwa einer starken Mineralsäure — vorzulegen und bei einer Reaktionstemperatur zwischen 80°C und 120°C oder basisch bei 200°C das epoxydierte Fettsäurederivat kontinuierlich oder portionsweise zuzugeben. Das Fortschreiten der Reaktion kann durch Titration des Restepoxidgehalts oder mittels spektroskopischer Methoden überwacht werden. Wenn die Epoxidgruppen umgesetzt sind, wird der Katalysator durch Neutralisation zerstört. Die so entstandenen Polyhydroxyfettsäureester können gegebenenfalls destillativ von überschüssigem Reaktionspartner befreit werden.

In einer zweiten Stufe wird dann üblicherweise die Verseifung der Polyhydroxyfettsäureester zu den Polyhydroxyfettsäuren durchgeführt. Die Verseifung wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40°C und 120°C in Gegenwart von Wasser unter basischer Katalyse durchgeführt. Geeignete Basen sind die Hydroxide der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle sowie tertiäre Amine. Die Polyhydroxyfettsäuren fallen nach dieser Reaktionsstufe als Salze (Seifen) an und können durch Versetzen mit starken Säuren, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure gewonnen werden. Dabei ist es möglich, die Reaktionsprodukte durch einfaches oder gewünschtenfalls mehrfaches Waschen mit Wasser zu reinigen. Prinzipiell ist auch eine Druckspaltung der Ester, insbesondere der Triglyceride mit Wasser in Abwesenheit von Katalysatoren möglich.

Unter "Alkoholen" sind Hydroxyl-Derivate von aliphatischen und alicyclischen gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffen zu verstehen. Es kommen sowohl 1- als 2- oder höherwertige Alkohole in Frage. Hierzu gehören neben einwertigen Alkoholen auch die aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannten niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzer mit Hydroxylgruppen. Konkrete Beispiele aus dem niedermolekularen Bereich sind Pentanol, 2-Ethylhexanol, 2-Octanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Butylenglykol-2,3, Hexamethylendiol, Octamethylendiol, Neopen-

tylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Hexantriol-(1,2,6), Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Sorbit, Formit, Methylglycosid, Butylenglykol, die reduzierten Dimer- und Trimer-Fettsäuren sowie höhere Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenglykole.

Zur Herstellung von hochmolekularen Verbindungen kommen weitere in der PUR-Chemie an sich bekannte organische Polyhydroxyl-Verbindungen in Frage. In Betracht kommen insbesondere die an sich bekannten Polyhydroxy-Polyether des Molekulargewichts-Bereichs von 60 bis 10 000, vorzugsweise 70 bis 6000 mit 2 bis 10 Hydroxylgruppen pro Molekül. Derartige Polyhydroxy-Polyether werden in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen erhalten, z. B. von Wasser, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit, Rohrzucker, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin oder liphatischer Amine wie n-Hexylamin oder 1,6-Diaminohexan bzw. beliebige Gemische derartiger Startermoleküle. Geeignete Alkoxylierungsmittel sind insbesondere Propylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid.

Ebenso kommen für die Schaumstoff-Herstellung die üblichen Polyester-Polyole des Molekulargewichts-Bereichs von 400 bis 10 000 in Frage, wenn sie 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten. Geeignete Polyester-Polyole sind die an sich bekannten Umsetzungsprodukte von überschüssigen Mengen an mehrwertigen Alkoholen der als Startermoleküle bereits beispielhaft genannten Art mit mehrbasischen Säuren wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Dimer- und Trimerfettsäure oder beliebigen Gemischen derartiger Säuren.

Ferner kommen auch Polycarbonat-Polyole in Frage, ebenso Polymerpolyole, z. B. auf Basis von Styrol/Acrylnitril-Copolymeren.

Verwendet werden können auch a) Partialester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit Polyhydroxyverbindungen sowie deren eth- oder propoxylierte Derivate, b) gesättigte und ungesättigte Fettalkohole, c) Stärke, Zucker und Cellulose sowie deren Derivate, d) Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Triglyceriden oder Fettsäureestern mit Alkoholen, Carbonsäuren, Aminen und Wasser sowie entsprechende alkoxylierte Derivate und e) Ricinusöl oder Ricinusöl-derivate.

Anstelle von Alkoholen können auch mehrwertige primäre oder sekundäre Amine als Kettenbausteine eingesetzt werden, ebenso auch Aminocarbonsäuren und niedermolekulare Eiweißverbindungen. Konkret seien genannt: Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxybutylen-diamin mit Molekulargewichten bis zu 5000 bzw. Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Cystein, Cystin, Asparginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin, Tryptophon, ϵ -Aminocaproinsäure, 11-Amino-undecansäure, 4-Amino-buttersäure, Mono- und -Di-aminonaphthoesäure.

Zur Herstellung von Kunststoffen werden multifunktionelle aromatische und aliphatische Isocyanate und/oder daraus hergestellte oligomerisierte Produkte mit NCO-Gruppen eingesetzt.

Mit "multifunktionell" ist eine Funktionalität der Isocyanat-Komponente von größer als 1,5 gemeint. Die Isocyanat-Komponente kann auch ein Gemisch von Isocyanaten sein, wobei auch streng monofunktionelle Isocyanate mitverwendet werden können, z. B. Phenylisocyanat.

Vorzugsweise enthalten die geeigneten multifunktionellen Isocyanate im Mittel 2 bis höchstens 5, vorzugsweise bis 4 NCO-Gruppen. Beispielsweise seien als geeignete Isocyanate genannt Phenylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H_{12} MDI), Xylendiisocyanat (XDI), m- und p-Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), gegebenenfalls in Mischung, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, ferner Polyisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylendiisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydiethylsulfid. Weitere wichtige Diisocyanate sind Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat. Interesse verdienen teilweise verkappte Polyisocyanate, welche die Bildung selbstvernetzender Polyurethane ermöglichen, z. B. dimeres Toluylendiisocyanat, oder mit beispielsweise Phenolen, tertiärem Butanol, Phthalimid, Caprolactam partiell oder vollständig umgesetzte Polyisocyanate.

Geeignete multifunktionelle Isocyanate erhält man auch, wenn die obigen aliphatischen Diisocyanate mit 2 bis 12 Methylengruppen sowie die cycloaliphatischen und aromatischen Diisocyanate zu flüssigen cyclischen Trimerisaten umgesetzt wurden, z. B. zu TOLONATE HDT (= nicht kennzeichnungspflichtiges trimerisiertes HDI der Fa. Rhone Poulenc) oder DESMODUR DA der Fa. Bayer.

Natürlich können auch NCO-haltige Prepolymere aus den oben genannten Polyisocyanaten und Polyolen verwendet werden.

In einer besonderen Ausführungsform enthält die Isocyanatkomponente anteilsweise Dimerfettsäureisocyanat. Als Dimerfettsäure bezeichnet man ein Gemisch von überwiegend C_{36} -Dicarbonsäuren, das durch thermische oder katalytische Dimerisierung ungesättigter C_{18} -Monocarbonsäuren, wie Ölsäure, Tallölfettsäure oder Linolsäure, hergestellt wird. Derartige Dimerfettsäuren sind dem Fachmann seit langem bekannt und kommerziell erhältlich. Die Dimerfettsäure läßt sich zu Dimerfettsäureisocyanaten umsetzen. Technisches Dimerfettsäurediisocyanat besitzt im Mittel mindestens zwei und weniger als drei Isocyanatgruppen pro Molekül Dimerfettsäure. Vorzugsweise besteht die Isocyanatkomponente a) zu mehr als 30 Gew.-%, insbesondere zumindest überwiegend, vorzugsweise vollständig, aus aromatischen Isocyanaten wie MDI.

Im allgemeinen werden aromatische Isocyanate bevorzugt, ebenso oligomerisierte NCO-endständige Addukte aus den oben genannten Isocyanaten und Polyolen, Polyaminen oder Aminoalkoholen. Jedoch vermögen —

wider Erwarten — auch aliphatische und cycloaliphatische Isocyanate schon bei Raumtemperatur schnell und vollständig zu reagieren.

Für den Fall, daß die mehrwertigen Isocyanate mit Polyhydroxyfettsäuren umgesetzt werden, sollte das Äquivalent-Verhältnis von Isocyanat-Gruppen (NCO) zu Gruppen mit aktivem Wasserstoff (AKH) 2 : 1 bis 0,5 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 0,6 : 1 betragen. Sofern neben den beschriebenen Reaktionen mit Verbindungen mit aktivem Wasserstoff noch eine Trimerisierung von überschüssigen Isocyanatgruppen gewünscht wird, kann das Verhältnis von NCO : aktivem Wasserstoff auch bis zu 5 : 1 betragen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie durch ihre Fähigkeit, positive Ladungen zu stabilisieren, eine hohe Nucleophilie besitzen. Diese Eigenschaft ist bereits bei aliphatischen tertiären Aminen in beachtlichem Ausmaß vorhanden, insbesondere bei cyclischer Struktur. Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen. Konkret genannt seien:

Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylethylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexanolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylamin, Diethanolethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylamin, Diethanolpentylamin, Diethanolhexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan(Dabco), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, BAYER), Bis-dimethylaminoethylether (Calalyst A I, UCC), Tetramethylguanidin, Bis-dimethylaminomethyl-phenol, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorborane, Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin.

Vorzugsweise werden jedoch Heteroaromaten eingesetzt, insbesondere wenn sie mindestens ein Stickstoffatom im Ring und weitere Heteroatome oder funktionelle Gruppen, die einen positiven induktiven oder/und positiven mesomeren Effekt ausüben (H.R. Christen, Grundlagen der org. Chemie, 4. Aufl. 1977, S. 378 ff) enthalten. So üben z. B. Alkylgruppen einen schwachen positiven induktiven (+ I) Effekt aus. Aminogruppen können durch das freie Elektronenpaar einen starken positiven mesomeren (+ M) Effekt hervorrufen. Bevorzugte Katalysatoren sind also heteroaromatische Amine, die Substituenten mit + I- und/oder + M-Effekten, insbesondere weitere Heteroatome tragen, und daher positive Ladungen besonders gut stabilisieren können. Zu nennen sind: Derivate von Pyrrol, Indolizin, Indol, Isoindol, Benzotriazol, Carbazol, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Isooxazol, Isothiazol, Triazol, Tetrazol, Thiazole, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazin, Triazine und Verbindungen, die entsprechende Strukturelemente enthalten.

Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z. B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholino-pyridin, 4-Methylpyridin und N-Dodecyl-2-Methyl-imidazol.

Bevorzugte Katalysatoren sind Amino-substituierte Pyridine und/oder N-substituierte Imidazole.

Die obengenannten Ausgangsstoffe und Katalysatoren werden in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt: Auf ein Äquivalent Isocyanat kommen 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Äquivalente einer Mischung aus Carbonsäure und Alkohol und 0,0001 bis 0,5, vorzugsweise 0,001 bis 0,1 Äquivalente Amin, wobei das Verhältnis Alkohol : Säure 20 : 1 bis 1 : 20 betragen kann. Im Falle des Einsatzes von Katalysatoren, die selbst noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen, insbesondere OH- und NH-Gruppen tragen, können diese Katalysatoren in wesentlich höherer Konzentration eingesetzt werden, da sie selbst zum Molekulargewichtsaufbau beitragen. In diesem Fall sind von 0,001 bis 2,0 Äquivalente Amin möglich.

Für den Fall, daß kein Alkohol oder mehrwertiges Amin an der Reaktion beteiligt ist, also die Isocyanate mit den Carbonsäuren umgesetzt werden, gilt die Regel: Auf ein Äquivalent Isocyanat kommen 0,1 bis 4, vorzugsweise 0,8 bis 1,4 Äquivalente Carbonsäure und 0,0001 bis 0,5, vorzugsweise 0,001 bis 0,1 Äquivalente tertiäres Amin.

Die stöchiometrische Zusammensetzung und die Auswahl der Reaktanten beeinflusst auch die Vernetzungsdichte. Auf bekannte Weise kann daher der Fachmann sowohl thermoplastische als auch duroplastische Kunststoffe herstellen.

Für den Fall, daß die mehrwertigen Isocyanate überwiegend mit Hydroxycarbonsäuren umgesetzt werden, sollen die Amine vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 15, insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden, bezogen auf die Summe von Hydroxycarbonsäure und Isocyanat.

Neben den tertiären Aminen können noch weitere Katalysatoren zugesetzt werden, vor allem metallorganische Verbindungen wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, starke Basen wie Alkali-Hydroxide, -Alkoholate und -Phenolate, z. B. Di-n-octyl-Zinn-mercaptid, Dibutylzinn-maleat, -diacetat, -dilaurat, -dichlorid, -bisdodecyl-mercaptid, Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat oder Blei-phenyl-ethyl-dithiocarbaminat. Die metallorganischen Katalysatoren können auch alleine eingesetzt werden, wenn bestimmte Carbonsäuren verwendet werden, nämlich Hydroxy- und Amino-Carbonsäuren. Als Trimerisierungs-Katalysator sei DABCO, TMR-2 usw. der Fa. Air Products genannt, wobei es sich um in Ethylglykol gelöste quaternäre Ammoniumsalze handelt.

Es kann zweckmäßig sein, im Falle von aliphatischen tertiären Aminen als zusätzliches Treibmittel und Kettenverlängerungsmittel Wasser zu verwenden. Es können aber auch alle anderen bekannten Kettenverlängerungsmittel zugesetzt werden:

- die üblichen gesättigten und ungesättigten Glykole, wie Ethylenglykol oder Kondensate des Ethylenglykols, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butendiol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Neopentylglykol, Hexandiol, Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, Dioxyethoxyhydrochinon, Terephthalsäure-bis-glykolester, Bernsteinsäure-di-2-hydroxyethylamid, Bernsteinsäure-di-N-methyl-(2-hydroxy-ethyl)amid, 1,4-Di(2-hydroxy-methyl-mercapto)-2,3,5,6-tetrachlorbenzol, 2-Methylenpropandiol-(1,3), 2-Methylpropandiol-(1,3);
- aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diamine wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin, Piperazin, N-Methyl-propyldiamin, Diaminodiphenylsulfon, Diaminodiphenylether, Diaminodiphenyldimethylmethan, 2,4-Diamino-6-phenyltriazin, Isophorondiamin, Dimerfettsäurediamin, Diaminodiphenylmethan oder die Isomeren des Phenylendiamins. Weiterhin auch Carbohydrazide oder Hydrazide von Dicarbonsäuren.
- Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Methyl-isopropanolamin; Diethanolamin, Triethanolamin sowie Di- oder Tri(Alkanolamine) sowie deren Alkoxylierungsprodukte.
- aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Mono- und Diaminocarbonsäuren wie Glycin, 1- und 2-Alanin, 6-Aminocapronsäure, 4-Aminobuttersäure, die isomeren Mono- und Diaminobenzoesäuren, die isomeren Mono- und Diaminonaphthoesäuren.

Außerdem können dem Reaktionsgemisch noch übliche Additive wie Füllstoffe, Fasern, Pigmente, Weichmacher, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Flammenschutzmittel, Alterungsschutzmittel, Bitterstoffe und Fungizide zugesetzt werden.

Die Reaktionstemperatur für den Start der CO₂-Abspaltung liegt unter 100°C, vorzugsweise unter 50°C, insbesondere unter 35°C.

Insbesondere brauchen auch die Formen nicht erwärmt zu werden. Es genügt, die Reaktanten bei diesen Temperaturen zu mischen bzw. die Mischung auf diese Temperatur durch Zufuhr externer Wärme zu bringen.

Vorzugsweise startet die Umsetzung bei Raumtemperatur, also bei 20°C +/− 15. Es kann vorteilhaft sein, das Reaktionsausgangsgemisch auf 30 bis 70°C zu erwärmen, um z. B. die Rohdichte zu senken und die Reaktion zusätzlich zu beschleunigen. Es kann aber auch bei bestimmten Zusammensetzungen bei Temperaturen deutlich unter 5°C geschäumt werden, z. B. mit Imidazolderivaten oder Dimethylaminopyridinderivaten bzw. auch mit anderen Katalysatoren im oberen Konzentrationsbereich.

Die Reaktionszeit kann vor allem durch Auswahl der Katalysatoren und deren Konzentration in weiten Bereichen variiert werden und damit dem jeweiligen Anwendungszweck angepaßt werden. Sie beträgt ohne Erwärmung weniger als 24, vorzugsweise weniger als 2 und insbesondere weniger als 0,5 Stunden, angefangen vom Mischen der Reaktanten bis zur praktisch vollständigen Aushärtung. Es können bei Raumtemperaturen (20 ± 15°C) aber auch Reaktionszeiten von weniger als 15 Sekunden ausreichen.

Im allgemeinen werden die Reaktanten, also das Isocyanat und die Carbonsäure bzw. die Hydroxycarbonsäure, die Aminocarbonsäure und gegebenenfalls der Alkohol und das mehrwertige Amin sowie das tertiäre Amin gleichzeitig zusammengegeben, ohne daß sie vorher miteinander reagiert haben. Dann wird dieses Gemisch weiterbearbeitet, z. B. in offenen Formen oder auf Bandanlagen zu Blöcken oder Sandwich-Elementen. Es kann aber auch auf ein Substrat gesprüht, gegossen oder gestrichen werden und dort eine bleibende Isolierschicht erzeugen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann also u. a. zur Beschichtung, insbesondere zur Lackierung von Substraten verwendet werden. Bei der Herstellung in geeigneten Kesseln kann durch Entgasen und/oder Zerrühren des Schaumes ein nahezu ungeschäumter Kunststoff hergestellt werden, der nach bekannten Methoden zu Formkörpern weiterverarbeitet werden kann.

Es ist aber auch möglich, daß man einzelne Komponenten ganz oder teilweise vorher miteinander mischt oder reagieren läßt, z. B. eine Mischung aus Carbonsäure und Alkohol oder eine Mischung aus Carbonsäure und Isocyanat oder eine Mischung aus Carbonsäure und Amin.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignet sich sehr gut, nach der RIM-Technik verarbeitet zu werden. Dazu werden die Komponenten rasch dosiert und gemischt und das Gemisch in die Form (Werkzeug oder Hohlräume) injiziert, worin es je nach der Temperatur der Form bzw. des Reaktionsgemisches in Sekunden bis Minuten aushärtet. Auf diese Weise können gängige Formteile aus Integralschaumstoff hergestellt werden.

Es ist z. B. auch möglich, Gießmassen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen.

Bevorzugt wird jedoch ein Schaumstoff hergestellt. Dabei ist die Verwendung von Schaumstabilisatoren zweckmäßig, z. B. von Schaumstabilisatoren auf der Basis von Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisaten. Es können aber auch andere, silikonfreie Stabilisatoren verwendet werden z. B. LK-221 (OHZ: 40,5), LK-332 (OHZ: 35) und LK-443 (OHZ: 44) der Fa. Air Products oder auch überhaupt keine. Überraschend ist darüber hinaus, daß die Schaumstoffe eine Rohdichte von höchstens 800, vorzugsweise höchstens 250, insbesondere höchstens 80 g/l haben können.

Die erhaltenen Kunst- bzw. Schaumstoffe können sich durch eine geringe Säurezahl von weniger als 40, insbesondere weniger als 10 auszeichnen.

Die Schaumstoffe haben neben der Amidgruppe noch Harnstoff-Gruppen, wenn mehrwertige Isocyanate mit Amin-Gruppen oder mit H₂O reagieren. Sie enthalten zusätzlich zu Amid-Gruppen noch Urethan-Gruppen, wenn mehrwertige Isocyanate mit Polyolen oder mit Polyhydroxycarbonsäuren reagieren; und sie enthalten neben Amid-Gruppen noch Ester-, Harnstoff- und Urethan-Gruppen, wenn die mehrwertigen Isocyanate mit Carbonsäuren und Alkoholen reagieren.

Weitere Vorteile sind, daß neben harten und halbharten Kunststoffen und Schaumstoffen auf einfache Weise auch weiche Kunststoffe und Schaumstoffe hergestellt werden können. Sie sind gut geeignet zur Herstellung von Spritzgußteilen wie z. B. von Tassen, Tellern und Gehäusen oder zur Herstellung von Fasern und Folien. Sie eignen sich auch zur Herstellung von offenzelligem Schaumstoff, aus dem dann z. B. Filter herstellbar sind.

Für die Praxis ist es von besonderer Bedeutung, daß die Schäumungsgeschwindigkeit durch die Katalysatorkonzentration in gewissem Ausmaß beeinflußt werden kann. Gleiches gilt auch für die Rohdichte. Daher eignen sich die erfindungsgemäßen Schaumstoffe insbesondere zur Herstellung von Zweikomponenten-Bau- und Montage-Schaumstoff. Vorteilhaft ist in diesem Falle auch das verbesserte Brandverhalten von Schaumstoffen aus Polyhydroxycarbonsäuren.

Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe eignen sich sehr gut zur Verwendung als Zweikomponenten-Bau- und Montage-Schaumstoff, insbesondere dann wenn ihre Rohdichte unter 100 kg/m^3 , vorzugsweise zwischen 25 und 50 kg/m^3 liegt.

Die niedrige Rohdichte spielt auch bei der Verwendung zum Isolieren und Verpacken eine wichtige Rolle. Sie sollte in diesem Fall unter 70 kg/m^3 liegen.

Stellt man nach den dem Fachmann bekannten Prinzipien durch Variation der Stöchiometrie (hoher Vernetzungsgrad) und unter Zusatz von zellöffnenden Additiven (z. B. Silikonen) den Schaum derart her, daß eine vorzugsweise offenzellige und spröde Struktur resultiert, so kann dieser Schaumstoff auch als Blumensteckschaum verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch ohne Flammenschutzmittel große, harte oder elastische Blöcke mit einer Höhe, Breite und Tiefe von jeweils mindestens 0,5 m hergestellt werden, die sich besonders zur Herstellung von Isolierplatten, Modellbauplatten, Sandwichelementen, Matratzen oder zu Schäumen zum Modellieren eignen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur Herstellung von Kleb- und Dichtstoffen, die beim Auftragen schäumen und sich somit durch eine besonders hohe Spaltüberbrückung auszeichnen.

Die Erfindung wird nun im einzelnen erläutert.

A: Schaumkunststoffe mit hoher Druckfestigkeit und einer Rohdichte von 100 g/l bis 500 g/l für Befestigungszwecke im Bauwesen, vorzugsweise für Gas-Hauseinführungen.

Die Komponenten A und B wurden im Volumen-Verhältnis von 1 : 1 bzw. 1 : 2 gemischt. Die Komponenten A und B sind wie folgt zusammengesetzt:

Beispiel-Nr.	1	2	3
<u>Komponente A:</u>			
5 Glyzerin-P0, OHZ = 380	64,0	-	-
Sucrose-P0, OHZ = 490	18,2	-	-
(Funktionalität 3,5)			
10 Ethylendiamin-P0, OHZ = 640	-	67,3	47,8
Rizinolsäure	9,2	-	-
15 Carboxypolyol/EE-253-153 ¹⁾	-	28,3	47,8
N-Methylimidazol	1,8	-	-
NN-Dimethylaminopyridin	-	0,6	0,6
20 Dialkyl-zinnmercaptid	-	1,9	1,9
Siloxan/Oxyalkylen-Copolymere	1,8	1,9	1,9
pyrogene Kieselsäure	5,0	-	-
25	100,0	100,0	100,0
<u>Komponente B:</u>			
30 Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat	96,0	-	-
HDI-Trimerisat, monomerarm	-	100,0	100,0
pyrogene Kieselsäure	4,0	-	-
35	100,0	100,0	100,0
Mischungsverh. A/B (Gew.-Teile)	1:1,1	1:1,82	1:1,75
40 Rohdichte (g/l)	180	180	100
Startzeit (Sekunden)	45	75	75
Klebfreie Zeit (Minuten)	2	4	4
45 Schaumstruktur	fein-	fein-	fein-
	zellig	zellig	zellig
<u>Druckfestigkeit (MPa)</u>	<u>2,064</u>	<u>1,540</u>	<u>0,925</u>
50 1) 9(10) Hydroxy-10(9) hydroxyethyloxystearinsäure, techn. Gemisch,			
OHZ = 253; SZ = 153			
55 Startzeit: Dauer von Misch-Beginn bis eine Volumenzunahme bemerkt wird.			
Klebfreie Zeit: Dauer bis die Mischung an der Oberfläche nicht mehr			
60 klebrig ist.			
Druckfestigkeit: Nach DIN 53 421.			

65 B: Herstellung von PUR-Schaumstoffen mit einer Rohdichte unter 50 g/l, insbesondere 15 bis 30 g/l unter Verwendung von "COOH- und OH-haltigen Komplexestern von Polycarbonsäuren" gegebenenfalls in Abmi-

schung mit Polyolen. Darunter sind Reaktionsprodukte von mehrwertigen Carbonsäuren (oder deren Gemische) mit mehrwertigen Alkoholen (oder deren Gemische) zu verstehen, wobei nicht vollständig verestert wird, sondern noch freie Carbonsäure- und OH-Gruppen vorhanden sind. Sie können auch noch die Ausgangsverbindungen enthalten. Sie sollten nach Möglichkeit bei 20°C flüssig sein. Die Schäume sind überwiegend geschlossenzellig und eignen sich z. B. für Isolationsanwendungen.

5

1. Herstellung der Komplexester

Dicarbonsäure und Polyol werden in einer Rührapparatur unter Schutzgas am Wasserabscheider auf 150°C erhitzt, bis die gewünschte Säurezahl erreicht wird. Danach kühlt man auf 100°C ab und trocknet im Vakuum (p ca. 15 mbar). Die Säurezahl ist wesentlich für die angestrebte Rohdichte. Sie sollte möglichst groß sein, mindestens 100, vorzugsweise mindestens 150.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Beispiel	Dicarbonsäure	Polyol	SZ	OHZ
5	1	A 1320 g	Ethylenglykol 621 g	249	241
10	2	A 1122 g	1,3-Propandiol 658 g	209	208
15	3	A 1188g	1,2-Propandiol 685 g	248	237
20	4	A 264 g	1,2-Propandiol 76 g	387	41
25	5	A 264 g	TMP 268 g	157	382
30	6	A 1989 g	Glycerin 921 g	249	238
35	7	Adipinsäure 292 g	Ethylenglykol 124 g	257	246
40	8	Glutarsäure 264 g	Ethylenglykol 124 g	276	263
45	9	Azelainsäure 375 g	Ethylenglykol 124 g	206	201

A = Bernsteinsäure/Glutarsäure/Adipinsäure-Gemisch,

(ca. 25/45/30 %), Sokalan-DCS, BASF

TMP = Trimethylolpropan

2. Rohdichten der PUR-Schäume

Komponente 1:

Komplexester

Polyol

1,0% N-Methylimidazol

1,0% Silicontensid

Komponente 2:

DE 43 25 014 A1

Desmodur VKS (MDI)

(Die Masse berechnet sich aus SZ und OHZ der Mischung, Kennzahl 110).

Die Komponenten 1 und 2 wurden sorgfältig vermischt (Temp.: 20°C). Die Rohdichte wurde nach einer Lagerung von 24 h bestimmt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Beispiel	Komplexester Masse [%]	Polyol Masse [%]	Rohdichte [g/l]
5				
	10	Beisp. 7 100	-	28,0
10	11	Beisp. 1 100	-	21,1
15	12	Beisp. 1 40 Beisp. 3 60	-	22,8
20	13	Beisp. 1 20 Beisp. 3 80	-	23,0
25				
30	14	Beisp. 2 100	-	24,5
35	15	Beisp. 2 40 Beisp. 3 60	-	23,5
40	16	Beisp. 2 20 Beisp. 3 80	-	23,8
45				
50	17	Beisp. 4 90	1,2-Propandiol 10	25,0
	18	Beisp. 4 80	Glycerin + 6,3 PO 20	26,6
55	19	Beisp. 3 100	-	22,8
60	20	Beisp. 3 90	TMP + 5 PO 10	22,7
65				

Beispiel	Komplexester	Polyol	Rohdichte [g/l]	
	Masse [%]	Masse [%]		
21	Beisp. 3	Glycerin	24,8	5
	90	10		
22	Beisp. 3	1,2-Propandiol	24,2	10
	90	10		
23	Beisp. 3	TMP + 5 PO	27,5	15
	80	20		
24	Beisp. 8	-	19,8	20
	100			
25	Beisp. 9	-	30,4	
26	Beisp. 5	-	25,6	25
	20			
	Beisp. 3			
	80			30
27	Beisp. 6	-	24,0	
	20			
	Beisp. 3			35
	80			

C: Herstellung von PUR-Weichschäumen aus Polyolen und Isocyanaten, wobei als Treibmittel Carbonsäuren oder Carbonsäurepartialester eingesetzt werden. Als Polyole werden die bekannten, insbesondere handelsüblichen Polyether- oder Polyester-Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 3 und einer OHZ von 20 bis 100, vorzugsweise 30 bis 60 eingesetzt. 40

Als Carbonsäuren eignen sich besonders Hydroxyfettsäuren, Dimer- und Trimerfettsäuren und Komplexester von Polycarbonsäuren. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sowohl geschlossenzellige als auch offenzellige Schaumstoffe ohne optische Mängel mit guter Stabilität erhalten werden (je nach Silicontensid). Die Herstellung von Schäumen ohne Verwendung gängiger Tenside oder Schaumstabilisatoren ist ebenfalls möglich. Die Startzeit der Schäumungsreaktion kann durch Zusatz gängiger Katalysatoren oder Inhibitoren (Kunststoffhandbuch Band 7, Polyurethane, 3. Auflage, 1992, Seite 110) eingestellt werden, z. B. para-Toluolsulfonsäure, Benzoylchlorid, Salzsäure, Lewis-Säuren. 45 50

1. Herstellung der PUR-Weichschäume

Mischung: 55

Carbonsäure oder Komplexester

Polyol

Additive

Desmodur VKS (MDI)

(Die Masse berechnet sich aus SZ und OHZ der Mischung, Kennzahl 110). 60

Die Komponenten wurden sorgfältig vermischt (Temp.: 20 °C). Die Rohdichte wurde nach einer Lagerung von 24 h bestimmt.

Beispiel 1 65

10,5 g Dimerfettsäure (SZ = 192)

13,2 g D

0,3 g 1-Methylimidazol
6,2 g Desmodur VKS
Startzeit: 35 s
Rohdichte: 103 g/l

5

Beispiel 2

10,5 g Dimerfettsäure (SZ = 192)
13,2 g E
10 0,3 g 1-Methylimidazol
6,2 g Desmodur VKS
Startzeit: 35 s
Rohdichte: 98 g/l

15

Beispiel 3

10,5 g Dimerfettsäure (SZ = 192)
13,2 g F
0,3 g 1-Methylimidazol
20 6,2 g Desmodur VKS
Startzeit: 30 s
Rohdichte: 97 g/l

Beispiel 4

25 10,0 g Komplexester aus Sokalan DCS und 1,2-Propandiol (SZ = 248, OHZ = 237)
10,0 g E
0,3 g 1-Methylimidazol
13,4 g Desmodur VKS
30 Startzeit: 5 s
Rohdichte: 41 g/l

Beispiel 5

35 5,4 g Ricinolsäure (SZ = 176, OHZ = 157)
18,4 g D
0,3 g 1-Methylimidazol
6,0 g Desmodur VKS
Startzeit: 35 s
40 Rohdichte: 133 g/l

Beispiel 6

10,5 g Dimerfettsäure (SZ = 192)
45 13,2 g E
0,3 g 1-Methylimidazol
6,2 g Desmodur VKS
Startzeit: 35 s
Rohdichte: 98 g/l

50

Beispiel 7

10,0 g Komplexester aus Sokalan DCS und 1,2-Propandiol (SZ = 248, OHZ = 237)
10,0 g E
55 0,3 g 1-Methylimidazol
13,4 g Desmodur VKS
0,6 g Siloxan/Oxyalkylen-Copolymere
Startzeit: 5 s
Rohdichte: 38 g/l

60

Beispiel 8

10,5 g Dimerfettsäure (SZ = 192)
12,9 g G
65 0,3 g 1-Methylimidazol
6,5 g Desmodur VKS
Startzeit: 30 s
Rohdichte: 94 g/l

Beispiel 9

35,1 g Dimerfettsäure (SZ = 192)

44,1 g D

1,0 g 1-Methylimidazol

20,8 g Desmodur VKS

1,0 Benzoylchlorid

Startzeit: 50 s

Rohdichte: 98 g/l

5

10

Beispiel 10

35,1 g Dimerfettsäure (SZ = 192)

44,1 g D

0,5 g 1-Methylimidazol

20,8 g Desmodur VKS

0,5 Benzoylchlorid

Startzeit: 72 s

Rohdichte: 87 g/l

15

20

Die Schaumkunststoffe der Beispiele 1, 4, 5, 7, 9 und 10 sind elastisch und die der Beispiele 2, 3, 6 und 8 superweich.

Alle Schaumkunststoffe sehen homogen und feinzellig aus.

D = Polymerpolyol aus Glycerinpropoxylaten, -ethoxylaten (MG = 4800) und 20% Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat; OHZ = 28,

25

E = Polyethertriol aus Glycerinpropoxylaten und -ethoxylate (MG = 6000); OHZ = 27,

F = Polyetherdiol aus Propylenoxid und Ethylenoxid (MG = 3800), OHZ = 28,

G = Polyethertriol aus Glycerinpropoxylaten aus -ethoxylaten (MG = 4800), OHZ = 35.

Patentansprüche

30

1. Schaumkunststoff nach Anspruch 19 der internationalen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP 93/00145, **gekennzeichnet durch** eine Rohdichte bis 600 kg/m³.

2. Schaumkunststoff nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** eine Rohdichte unter 50 kg/m³, insbesondere von 15 bis 30 kg/m³.

35

3. Schaumkunststoff nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** eine Rohdichte von 100 bis 500 kg/m³ und durch eine Druckfestigkeit von 0,5 MPa bis 5 MPa, insbesondere 1 bis 3 MPa.

4. Schaumkunststoff nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet** daß sie einer Druckbeanspruchung einen geringen Widerstand entgegensetzen und insbesondere, daß sie offenzellig, luftdurchlässig und reversibel verformbar sind.

40

5. Verwendung des Schaumkunststoffes nach Anspruch 3 für Befestigungszwecke im Bauwesen als Bau- und Montageschaum, vorzugsweise für Gas-Hauseinführungen.

6. Verwendung des Schaumstoffs nach Anspruch 2 zur Wärmedämmung in Kühlgeräten, technischen Anlagen und Gebäuden.

45

50

55

60

65

- Leerseite -